

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 10 257 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 10 257.0
㉑ Anmeldetag: 8. 3. 1999
㉒ Offenlegungstag: 21. 9. 2000

㉓ Int. Cl. 7:
C 08 J 9/00
C 08 L 25/06
C 08 L 61/06
C 08 K 3/04
C 08 J 9/14
B 29 C 44/44

DE 199 10 257 A 1

㉔ Anmelder:
E. Schwenk Dämmtechnik GmbH & Co KG, 86899
Landsberg, DE

㉕ Vertreter:
Harmsen & Utescher, Rechtsanwälte,
Patentanwälte, 20457 Hamburg

㉖ Erfinder:
Marzouki, Taieb, 27337 Blender, DE

㉗ Entgegenhaltungen:
DE-AS 10 90 853
US 57 21 281
US 57 19 199
US 56 50 448

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Flammhemmend ausgerüstete Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymerisaten

㉙ Die vorliegende Erfindung betrifft flammhemmend ausgerüstete Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymerisaten, die aus 90-10 Gew.-% Polystyrol und 10-90 Gew.-% Phenolharz bestehen, wobei die Komponenten weiterhin übliche Zusätze und Hilfsstoffe enthalten können. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Polystyrolschaumstoffe sowie die Verwendung dieser Schaumstoffe zu Sandwichelementen.

DE 199 10 257 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft flammhemmend mit Phenolharz bzw. Phenolharzschaum ausgerüstete Schaumstoffe auf Basis von Styrolhomopolymerisaten, dem sogenannten "Standardpolystyrol" oder statistischen Copolymeren mit Acrylnitril (SAN), α -Methylstyrol (S/MS) oder Maleinsäureanhydrid (S/MA) sowie andere handelsübliche Mischpolymerisate wie beispielsweise solche mit Estern der Methacrylsäure, N-Vinylverbindungen oder auch Butadien, Divinylbenzol oder Butandiolacrylate. Aus Vereinfachungsgründen werden diese Homo- oder Mischpolymerisate im folgenden als PS bezeichnet.

Die Herstellung von Schaumstoffen aus PS-Polymerisaten ist bekannt, so werden Strukturschaumformteile meist spritzgegossen, während hingegen leichte geschäumte Halbzeuge wie Dämmplatten meist im Extruderverfahren entweder mit PS mit eingearbeiteten physikalischen Treibmitteln oder direkt per Einspeisung solcher Treibmittel in den Extruder produziert werden. Für Partikelschäume werden Perlpolymerkugeln, in die ein niedrig siedendes Treibmittel, vorzugsweise Pentan, einpolymerisiert ist, eingesetzt, die dann in einem dreistufigen Schäumverfahren weiterverarbeitet werden. Dieses sogenannte "Styropor"-Verfahren beinhaltet als ersten Schritt ein Vorschäumen der treibmittelhaltigen Perlen mit durchströmenden Wasserdampf, wobei in einem zweiten Verfahrensschritt diese geschlossenen vorgeschäumten Partikel eine gewisse Zeit zwischengelagert werden (in der Regel 24 Std.), damit eine Stabilisierung folgen kann, denn der bei der Kondensation des Treibgases entstehende Unterdruck wird durch Eindiffundieren von Luft ausgeglichen. Partikelschaumblöcke und -formteile werden dann in der Regel auf vollautomatisierten Anlagen nach dem Dampfstoßverfahren in Formwerkzeugen mit festen, aber perforierten Wänden hergestellt. Die Luft der Partikelschüttung wird aus vorgeschalteten Dampfkammern mit Wasserdampf unter Überdruck verdrängt und die Partikel dann auf Erweichungstemperatur erhitzt, so daß der Schaumstoff über die Berührungsflächen der Partikel versintert.

PS-Schaumstoffe sind aufgrund ihres geringen Gewichtes und ihrer guten Wirkung zum Isolieren gegen Wärme bzw. Kälte, Schall, Vibrationen usw. hervorragende Dämmstoffe, die in großem Ausmaß zum Isolieren von Gebäuden oder Gebäudeteilen, aber auch im Fahrzeugbau, in der Fernmeldetechnik, für den Innenausbau sowie in der Möbel- und Feinwerktechnik eingesetzt werden.

PS-Schaumstoffe gelten hinsichtlich ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften als fast ideale Dämmstoffe, die allerdings den großen Nachteil einer leichten Entflammbarkeit aufweisen. PS-Schaumstoffe brennen leuchtend mit stark rußender Flamme und neigen zum, zum Teil auch brennendem, Abropfen. Für die Verwendung solcher Schaumstoffe im bauaufsichtlichen Bereich gibt es daher eine Vielzahl von Vorschriften und auch das allgemeine Sicherheitsbedürfnis hat die Industrie veranlaßt, schwerer entflammbare PS-Schaumstoffe zu entwickeln. Als Flammschutzmittel werden meist Chlor oder Brom enthaltende organische Verbindungen eingesetzt, die bei Flammeneinwirkung Produkte abspalten, die die Sauerstoffzufuhr erschweren oder Brandreaktionen chemisch abbremsen. Phosphorhaltige Flammschutzmittel begünstigen außerdem die Verkohlungs und Krustenbildung. Antimontrioxyd und andere Oxyde wie Aluminiumhydroxyd oder Kalzium-Magnesiumkarbonat wirken zum Teil synergistisch oder begünstigen eine flammenhemmende Krustenbildung im Brandfall.

Es ist bereits bekannt, daß Mischungen aus Polystyrol und Phenolharzen schwer entflammbar sind; so wird in der

DE-A 21 54 418 ein atmungsaktiver, schwer entflammbarer Zellenwerkstoff aus geschäumtem Polystyrol in Verbindung mit Phenolharzen beschrieben. In der EP-A-0 832 919 wird ebenfalls die flammenhemmende Wirkung durch Mischen von Polystyrolschaum mit Natriumselektat beansprucht, aber auch erwähnt, daß andere flammenhemmende Zusätze wie beispielsweise Phenolharze mit verwendet werden können. Das auch die relativ schwer brennbaren Phenolharze in ihrem Verhalten noch verbessert werden können, ergibt sich aus der DE-A-37 00 339, in der Abdeckelemente mit wenigstens einer Dämmschicht aus Phenolharzschaum beschrieben werden, wobei diese einen schaumbildenden Brandschutzzusatz enthalten, der im Brandfalle, d. h. bei höherer Temperatur wirksam wird und die Poren des Phenolharzschaumes schließt. Als Brandschutzzusätze werden meist Mischungen aus einem Treibmittel und einem zusätzlichen Bindemittel eingesetzt wie z. B. Melamin und ein PVA-Copolymerisat, wobei diese Mischungen zusätzlich ein Stabilisierungsmittel, möglichst in Verbindung mit einem Dehydrierungsmittel enthalten können wie z. B. Tripentaerythrit und Ammoniumphosphat.

In der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 45 891.6 werden zur Verbesserung des Brandverhaltens von Schaumstoffen auf Basis von Styrolpolymerisaten Zusätze in der Größenordnung von 5-50 Gew.-% expandierbaren hexagonalen Graphits vorgeschlagen. Der hexagonale Graphit verhindert die Brennbarkeit solcher flammwidrig ausgerüsteten Schaumstoffe. Allerdings hat sich in der Praxis herausgestellt, daß mit hexagonalem Graphit versehene Polystyrolschaumstoffe teilweise eine, je nach Art des Formkörpers nicht genügende Formstabilität aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymerisaten vorzuschlagen, die die bekannten Nachteile nicht aufweisen. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung dieser Schaumstoffe angegeben werden.

Erfindungsgemäß werden zur Lösung der Aufgabe flammhemmend ausgerüstete Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymerisaten vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus 95-50 Gew.-% einer Mischung aus 90-10 Gew.-% Styrolpolymerisat und 10-90 Gew.-% Phenolharz sowie einem Zusatz von 5-50 Gew.-% expandierbaren Graphit bestehen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die Kombination von Phenolharzen mit Styrolpolymerisaten und den Zusatz von expandierbaren Graphit praktisch die Entflammbarkeit und Brennbarkeit solcher Schaumstoffe unter üblichen Bedingungen verhindert wird. Außerdem weisen so ausgerüstete Formkörper eine sehr gute Formstabilität im Brandfall auf. Ferner wird das an sich bekannte Problem des Glimmens von PS-Schaum vermieden.

Gegebenenfalls enthalten die Phenolharze weiterhin einen schaumbildenden Brandschutzzusatz, durch den die Poren des ausgehärteten Phenolharzschaumes im Brandfall verschlossen werden. Hierdurch ist die Sauerstoffzufuhr zum Phenolharzschaum unterbrochen und dieser als solcher im wesentlichen unbrennbar.

Unter Phenolharzen (Kurzbezeichnung PF) versteht man Kunstharze, die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und durch Derivatisierung der dabei resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Acetylen, Terpene oder natürliche Harze gewonnen werden. Phenolharzschäume zeigen ein ausgezeichnetes Brandverhalten, d. h., sie sind über einen längeren Zeitraum unbrennbar, aber sie neigen dazu, nach dem Brennen nachzuglimmen, was im Brandfall regelmäßige Kontrollen notwendig macht.

Der ggf. enthaltene schaumbildende Brandschutzzusatz besteht aus einem Material, das erst nach Wärmezufuhr und oberhalb der Verarbeitungstemperatur des Phenolharzes schaumbildend wirkt, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 180°C–200°C, zum Ausschäumen der Poren des Phenolharzschaumes im Brandfalle. Die für die Reaktion des schaumbildenden Brandschutzzusatzes erforderliche Wärme wird dadurch einem evtl. Feuer entzogen. Der Brandschutzzusatz wird bei der Herstellung dem Phenolharz vor dem Vermischen mit Härter und Treibmittel hinzugefügt. Vorzugsweise ist das Brandschutzzusatzmittel mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Phenolharzes im Phenolharzschäum enthalten. Das Brandschutzzusatzmittel besteht vorzugsweise aus einem Bindemittel und einem Treibmittel, insbesondere in Verbindung mit einem Stabilisierungsmittel und einem Dehydrierungsmittel, z. B. einem PVA-Copolymerisat und Melamin in Verbindung mit Tri-pentaerythrit und Ammoniumphosphat.

Expandierbarer hexagonaler Graphit, auch als "Blähgraphit" bezeichnet, ist an sich bekannt. Dieser Graphit besteht aus hexagonalen Schichten von sp²-hybridisierten Kohlenstoff, wobei die dritte Schicht genau über der ersten angeordnet ist, sich also eine Schichtfolge A, B; A, B . . . ergibt. Die Bindung innerhalb einer Schicht in stark kovalent, während zwischen den Schichten nur schwache von-der-Waalsche-Kräfte wirksam sind. Daraus ergibt sich die bekannte leichte Verschiebbarkeit parallel zur Basisschicht. In die Zwischenräume zwischen den Schichtebenen können Fremdatome oder Verbindungen eingelagert werden; in diesen Interkalationen bleiben die Fremdatome oder -verbindungen zwischen den Kohlenstoffschichten zeitlich unbegrenzt "gefangen", da die Verbindungen sich im kondensierten Zustand befinden. Diese sogenannte Interkalation kann durch die Einwirkung starker Oxydationsmittel wie beispielsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure gefördert werden, der Graphit läßt sich durch solche Oxydationsmittel aktivieren. Moleküle bei diesen Interkalationsverbindungen können gasförmige oder relativ leicht in den gasförmigen Zustand übergehende Verbindungen sein wie beispielsweise Halogene wie Chlor und Brom, aber auch Edelgase, Schwefeldioxid usw. Werden diese Interkalationsverbindungen rasch erwärmt, dehnen sich die eingeschlossenen Gase auf das etwa 1000fache ihres bisherigen Volumens aus, was im Ergebnis zu einem Aufblähen des Graphitkristalles durch die entweichenden Gase um das 80- bis 140fache des ursprünglichen Volumens führt. Expandierbarer hexagonaler Graphit wird beispielsweise als hochwertiges Dichtungsmaterial oder Schmiermittel eingesetzt:

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann entweder in der Weise erfolgen, daß Styrolperlpolymerisatkugeln in an sich bekannter Weise mit dem Phenolharz beschichtet, dann mit dem expandierbaren Graphit vermengt und schließlich in an sich bekannter Weise geschäumt und geformt werden. Alternativ ist es möglich, das Styrolpolymerisat zuerst zu schäumen, dann mit dem Phenolharz und anschließend mit dem expandierbaren Graphit zu vermischen und diese Mischung dann in an sich bekannter Weise zu formen. Eine andere Alternative besteht darin, daß die ungeschäumten Perlpolymerisatkugeln das Polystyrol mit Phenolharz und dem expandierbaren Graphit vermengt werden, d. h. also, ohne daß vorher die Polymerisatkugeln mit einer Phenolharzbeschichtung versehen werden und die Mischung dann geschäumt wird, wobei gleichzeitig die Temperatur zum Aushärten der Phenolharze dient. In diese Mischungen können dann auch die üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe wie Brandschutzzusätze für das Phenolharz und Antiglitzmittel eingearbeitet werden.

Die Erfindung wird nunmehr anhand der folgenden Bei-

spiele näher erläutert, ohne sich auf diese zu beschränken:

Beispiel 1

5 Herstellung eines mit Phenolharz flammgeschützten Polystyrol-Dämmelementes

Perlpolymerkugeln aus Polystyrol oder dessen Copolymerisaten mit einem Durchmesser von etwa 2 mm für dünnerwandige und bis 3 mm für Blockschaum, in die niedrig siedender Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Pentan als Treibmittel einpolymerisiert ist, sind unter verschiedenen Marken auf dem Markt erhältlich. Ebenfalls sind vorgeschäumte Perlpolymerkugeln ein marktübliches Produkt, bei dem die ersten beiden Stufen des sogenannten "Styropor"-Verfahrens bereits durchgeführt wurden, nämlich Vorschäumen durch strömenden Wasserdampfes auf Partikel mit RG 10–20 kg/m³ für Block- und Trittschallmaterial oder 15–30 kg/m³ für Formteile sowie daran anschließendes Zwischenlagern zur Stabilisierung.

Partikelschaumblöcke und -formteile werden in der Regel nach dem Dampfstoßverfahren in Formwerkzeugen mit festen, aber perforierten Wänden hergestellt. Die entlüftete Partikelschüttung wird aus vorgeschalteten Dampfkammern 5–50 Sekunden lang mit Wasserdampf von 3–4 bar beaufschlagt und dadurch auf Erweichungstemperatur erhitzt, so daß der Schaumstoff über die Berührungsflächen der Partikel perlenversintert. Anschließend wird der Dampf abgesaugt und das Erzeugnis entweder mit umlaufendem Wasser oder in einem gesonderten Kühlwerkzeug gekühlt und entformt.

Die Perlpartikel werden vor dem Anfüllen ins Formwerkzeug mit 30 Gew.-% Phenolharz (Phenolbil®, der Firma Roland, Achim, Deutschland) und 25 Gew.-% expandierbaren Graphit versetzt und sorgfältig durchmischt. Dem Phenolharz waren bereits Härter und als Treibmittel Pentan zugesetzt. Die Partikelfüllung wird dann entlüftet und in an sich bekannter Weise nach dem Dampfstoßverfahren zu Blöcken versintert.

Zur Entflammbarkeitsprüfung werden Formkörper aus dieser Mischung mit einer Zündflamme mit einer Temperatur von 1000°C beflammt. Die Formkörper zeigten an der Oberfläche lediglich eine Dunkelfärbung. Ansonsten war der Formkörper unverändert. Es trat keine Formänderung oder Nachglimmen auf.

Beispiel 2

Herstellung eines mit Phenolharz flammgeschützten Polystyrol-Dämmstoffelementes (Platte)

Perlpartikel, die bereits geschäumt und 24 Std. vorgelagert waren, wurden vor dem Anfüllen in das Formwerkzeug mit 40 Gew.-% Phenolharz (Phenolbil®, Firma Roland, Achim, Deutschland) und 35 Gew.-% Blähgraphit versetzt und sorgfältig durchmischt. Die Partikelfüllung wurde dann entlüftet und in an sich bekannter Weise nach dem Dampfstoßverfahren zu Blöcken versintert.

Es wurde eine Dämmstoffplatte mit einem Raumgewicht von 20–30 kg/m³ hergestellt. Zur Entflammbarkeitsprüfung wurde diese Dämmplatte mit einer Zündflamme mit einer Temperatur von 1000°C direkt beflammt. Es zeigte sich, daß die Schaumstoffplatten wie in Beispiel 1 ein sehr gutes Brandschutzverhalten aufweisen.

Patentansprüche

1. Flammhemmend ausgerüstete Schaumstoffe auf der

Basis von Styrolpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung aus 90–10 Gew.-% Styrolpolymerisat und 10–90 Gew.-% Phenolharz mit einem Zusatz von 5–50 Gew.-% expandierbaren Graphits, bezogen auf die Gesamtmenge der vorge-

nannten Mischung, bestehen. 5

2. Schaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung von vorzugsweise 60–70 Gew.-% Styrolpolymerisat und 30–40 Gew.-% Phenolharz bestehen. 10

3. Schaumstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie vorzugsweise einen Zusatz von 20–30 Gew.-% expandierbaren Graphit enthalten.

4. Schaumstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenolharz bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Phenolharzes, Brandschutzzusatzmittel enthält. 15

5. Schaumstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Brandschutzzusatzmittel aus einem Bindemittel und einem Treibmittel, insbesondere in Verbindung mit einem Stabilisierungsmittel und einem Dehydrierungsmittel besteht. 20

6. Schaumstoffe nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Brandschutzzusatzmittel aus einem DVA-Copolymerisat und Melamin in Verbindung mit Tripentaerythrit und Ammoniumphosphat besteht. 25

7. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolpartikelformteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus Phenolharz, Härter und Treibmittel und/oder anderen üblichen Additiven hergestellt, ungeschäumte Polystyrolperlpartikel mit der Phenolharzmischung versetzt und vermischt, die außenseitig mit dem Phenolharz beschichteten oder benetzten ungeschäumten Partikel mit expandierbaren Graphit versetzt, diese Mischung in Formwerkzeuge einbringt und nach dem Dampfstoßverfahren in üblicher Weise versintert. 30 35

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgeschäumte oder vorgeschäumte und zwischengelagerte Polystyrolperlpartikel verwendet.

9. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolpartikelformteilen, dadurch gekennzeichnet, daß Polystyrolperlpartikel mit expandierbaren Graphit versetzt und beschichtet und diese beschichteten Partikel dann mit einer flüssigen Mischung aus Phenolharz, Härter und Treibmittel und/oder anderen üblichen Additiven vermischt und diese Mischung nach dem Aushärten des Phenolharzes in an sich bekannter Weise nach dem Dampfstoßverfahren zu Formteilen versintert. 40 45

50

55

60

65